

15413

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
BEFORE THE BOARD OF PATENT APPEALS AND INTERFERENCES

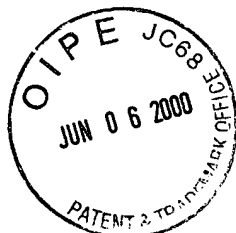
In re Application of:

Fumio ABE et al.

Serial No.: 08/857,585

Filed: May 16, 1997

For: HEATER AND CATALYTIC CONVERTER



Group Art Unit: 1764

Examiner: Nadine Preisch

REPLY BRIEF

Commissioner for Patents  
Washington, D. C. 20231

Sir:

RECEIVED  
JUN - 9 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Appellants provide herewith additional argument in rebuttal to arguments presented in the Examiner's Answer mailed April 6, 2000.

- I. THE TEACHINGS OF THE PRIMARY REFERENCE AND EBERLY, JR., ET AL. '488 ARE NOT PROPERLY COMBINABLE BECAUSE CONDITIONS DURING AUTOMOBILE EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM USE DIFFER FROM CONDITIONS DURING HYDROCARBON CONVERSIONS

Claims 3, 5, 6, 12, and 14 stand rejected under 35 USC 103 as unpatentable over Hei '247 in view of Eberly, Jr. et al. '488. A major issue in the appeal is whether one of ordinary skill in the art would seek to modify the ratio of silica to alumina disclosed in the primary reference with a higher ratio disclosed in the secondary reference. Argument has been presented in the Brief On Appeal why one of ordinary skill in the art would not be led to such a combination. See pages 6 to 10 of that paper.

Eberly, Jr. et al. '488 is directed to catalyst used in reforming (conversion reaction) or hydrocracking while the present invention is directed to a system that is used for the purification of exhaust gas.

In exhaust gas purification, tentatively absorbed HC in a zeolite in the exhaust gas purification system is desorbed and burnt out when the catalyst is warmed up to a temperature at which the catalyst burns desorbed HC effectively. The reaction undertaken is not a conversion reaction in the sense of reforming or hydrocracking hydrocarbons.

Reforming operations are generally carried out at temperatures of 500°C or less and, of course, the zeolite used in such an operation is exposed to such temperatures. See, for example, the marked-up copies of four pages of a pertinent Japanese language text about zeolite. In contrast, zeolite used in an exhaust gas purification system is exposed to temperatures of 850°C and more. See, e.g., Table 1 at page 22 of the specification.

The Examiner justifies the reference combination on the ground that "it is desirable for compositions to be thermally stable for exhaust gas treatment process due to the high temperatures involved"; see page 2, lines 13 and 14 of the Answer. Appellants respectfully submit that the discussion of thermal stability in Eberly, Jr. et al. '488 would not lead the artisan to apply such a

teaching directly to a zeolite used for automobile exhaust gas purification systems.

Appellants also respectfully point out that even though Eberly, Jr. et al. '488 suggests using a ratio of silica to alumina of 50 or more, the highest ratio shown in the working examples of the reference is 29. See Table IV at column 9.

Moreover, when preparing reforming catalysts, the number of cations attached to the aluminum in the aluminum sites to be replaced by catalytic material in the lattice is important. The number of cations in the aluminum sites has a direct influence on the amount of the catalytic metal used for hydrocracking. In other words, a zeolite having a relatively lower Si/Al ratio is usually preferred for hydrocracking because the thermal stability of such zeolite is satisfactory for those purposes.

In contrast, ion exchanged-zeolite used in the exhaust gas purification system of the present invention is stated to have an Si/Al ratio of 40 or more because a ratio of less than 40 causes the zeolite to have a hydrophilic property that is unsuitable for automobile exhaust gas purification systems; see the discussion in the specification at page 9, lines 15 to 20.

## II. THE ALKALI METAL CONTENT CONTROL

The Examiner asserts in the first full paragraph on page 5 of the Answer that appellants' arguments regarding alkali metal content control are not persuasive because "less" embraces 0% and the primary reference shows 0%. Appellants respectfully dispute this position because there is no recognition of controlling alkali metal content in the prior art. Indeed, the paragraph bridging pages 5 and 6 of the English translation of the primary reference gives a formula for zeolite where sodium and potassium may be present. There clearly is no recognition or suggestion of control of alkali metal content and that the control is a result-effective one.

## III. NO NEED TO HAVE A BET RECITATION IN THE CLAIMS

The Examiner asserts in the paragraph bridging pages 6 and 7 of the Answer that a reference need not teach the significance of BET because the term is "not defined in the claims." Appellants respectfully submit that it is not necessary for the claims to define the term before that property is assessed when considering patentability over the prior art. The value appears in the specification and appellants presented argument for patentability based thereupon during prosecution and in the Brief On Appeal at pages 10 and 11 under D. THE RESULT-EFFECTIVE VARIABLE IN APPELLANTS' CLAIMS. The third and fourth lines from the bottom of page 10 of the Brief On Appeal defines a high BET as "a specific

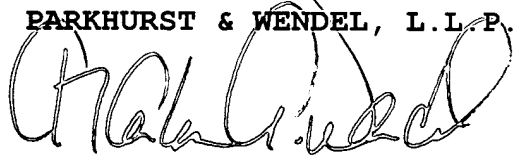
surface area at a high temperature." See also page 22 of the specification, particularly TABLE 1 and the paragraph immediately underneath the table. The showing regarding BET is evidence that may not be ignored when considering that patentability of the claimed invention over the prior art. Appellants submit with respect that the assertion in the second full paragraph of page 7 of the Answer about the BET characteristic as "not...critical to the composition" is clear reversible error.

#### IV. CONCLUSION

For the reasons presented in the Brief On Appeal filed March 10, 2000 and the reasons developed herein, it is respectfully submitted that claims 3, 5, 6, 12, and 14 are patentable and the rejection should be withdrawn.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.



Charles A. Wendel  
Registration No. 24,453

June 6, 2000

Date

CAW/ch/jck

Enclosures:

4 Japanese text pages about  
zeolite with annotations  
Attorney Docket No.: WATK:040E

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.  
1421 Prince Street, Suite 210  
Alexandria, Virginia 22314-2805  
Telephone: (703) 739-0220

Catalytic cracking of hydrocarbons  
by zeolites

「まう、ゼオライトは、さういふ性質のものである」

分位定式成分名	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 純度		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 純度		シリカアルミナ	
	α-デカリン	1-デカリン	α-デカリン	1-デカリン	α-デカリン	シリカアルミナ
CH <sub>4</sub>	5.5	19.2	9.0	5.7	5.4	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19.3	18.6	5.1	3.1	5.2	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	13.1	10.6	14.9	5.4	13.8	
α-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.7	5.8	14.6	3.4	5.7	
1-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1	0.4	14.3	16.0	8.6	
α-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.0	3.5	3.9	2.0	2.8	
1-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1	0.3	14.7	17.7	8.6	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	5.4	8.7	2.1	1.9	4.9	
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	13.4	13.3	9.5	18.0	17.0	
α-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	10.4	10.4	7.1	15.3	6.6	
1-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.2	3.5	1.6	3.3	4.6	
α-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	5.6	5.0	1.7	3.6	9.9	
1-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.6	2.5	2.0	4.1	3.9	
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

分圧 5.725<sup>-11</sup> (°C)

600	510	470	430	600
500	500	500	500	500

① C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 分断を10mm 当たり mol 数

② C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 分断を10mm 当たり mol 数、ただしHSV = 1

カリウム、カルシウム、鉄、銅よりも高い活性を示すばかりでなく、その分解生成物はイソノール、イソオレフィン、イソオレフィンに属することが見いだされた。これに対し、 $\text{NaX}$  はシンリカフルミン、ナに匹敵する分解活性をもつが、 $\text{CaX}$  よりも低く、しかもその生成物はほとんど直鎖炭化水素と水素であった(表 4.5)。この分解生成物分布からみれば、 $\text{CaX}$  は固体飽-カルボニウムイオン反応機構により、また  $\text{NaX}$  は遊離基連鎖機構により、それぞれ分解反応を促進するものと考えられた。また  $\text{CaA}$  はその細孔(5 Å)に基因する分子ふるい作用により、 $n$ -パラフィンの分解活性をもつが、その生成物はイソパラフィンをほとんど含まず、またイソオレフィンに属するものは全く無量であることが知られた。

このように、フルカリまたはフルカリ土類を含有する活性フルミノシリケ  
ーが改水素の分解反応に対して大きな活性をもつという発見は、それまで  
の常識からすれば予想外であった。従来の脱炭分解法では無定形シリカア  
ルミナの活性は、フルカリまたはフルカリ土類金属による浸漬されることが知

### 4.5 結論として

研究において、 $\text{Na}$  イオンの含有量を  $\text{Na}_2\text{O}$  として 0.25 wt% 以下まで減らすることにより、融媒の活性と安定性が向上することが認められていた。そして  $\text{Na}^+$  の除去のために、硫酸をエドゲルの状態で弱酸や赤活性アルミニウム塩またはフッ化アルミニウム塩でイオン交換し、その後、乾燥および脱水分離を行なうことで高純度硫酸を調製していた。

このような経験から、セオライトの Na<sup>+</sup> を他の各種のカチオンによって交換し、活性を向上させる多くの試み<sup>21), 24) 25)</sup> が行なわれたのは当然ともいえる。

ゼネラリティ 13X または Y を弱酸で処理し、その  $\text{Na}^+$  の大部分を  $\text{H}^+$  で交換すると、そのほかの乾燥、焼成位置によって結晶構造が破壊されてしまう (10, 11)。そこで  $\text{Na}^+$  を  $\text{NH}_4^+$  でイオン交換し、空気乾燥しフッホニウムを揮散させ、即ちカチオン型ゼネラリティを得る方法も開発されたが、この製法は適用するのは、

$\text{Na}^+$  を 2 価または 3 価の多価陰イオン ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$  あるいは  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$  などの希土類) および  $\text{NH}_4^+$  でイオン交換し、さらに適切な処理および赤鉄酸処理を行なうと、活性選択および安定性の面で格段にすぐれた吸媒が得られる。この場合、イオン交換の際の pH を 4~8.5 に保つこと、 $\text{Na}^+$  含有量を元素的に 0.25 wt% 以下とすること、多価陰イオン交換率を 40~85% とし、残りを  $\text{NH}_4^+$  で交換することなどが重要なポイントであるとされている。

なお合成カメルナナイド（ゼエロン、Zeelon）は耐酸性が大で、直接蒸留処理することによりプロトン型の HZ を得ることが可能であり、Keough らによればこの HZ は耐熱性も高く（820°C）、硫酸分解温度も大きく、分解生成物は水和酸化水素に富むといわれる<sup>10,11,12</sup>。一方、Adams らの研究によれば、HZ は原油の硫酸分解において初期活性は高いが、コークス生成量が多いため、活性低下が速い<sup>10,11</sup>。分解生成物中に酸和成分が多いのはコークス生成量の多いとの区別でもある。

以上に述べたような調製法で得られるゼオライト系塩基分解地炭の特性は、従来の合成ソルゲル系ナ系塩基に比べて、高い活性とすぐれた選択性をもつことである。Wangらの研究によれば、RE(希土類イオン交換)X、Yまたは

4. セオライトの特性

表 4.14 FLEX 反応によるセオレンの反応

反応温度 (°C)	177	204
セオレン脱炭素率 (%)	30	70
反応時間	48 (8 hr)	60 (50 hr)
生成物 (%)		
生成物 (%)	68.4	78.0
生成物 (%)	17.4	12.1
生成物 (%)	14.2	9.9

1. 反応条件: LHSV=0.5, 圧力 400psig

2. 反応温度: セオレンを原料とした

3. 177°C では 2 時間、204°C では 50 時間後の生成物の分析結果で、他にごく少量のベンゼンとポリノタルペンゼンが認められた

下になる。一方高交換率 HY (交換率 78%) 触媒では逆に不均化反応が優勢で、トルエンおよびトリノタルペンゼンの収率は、セレン質性体収率の約 2 倍に達することを報告している。

常圧流通系で  $LaX$  および  $CoX$  を触媒に用いたセレンの反応において、松本ら<sup>101)</sup> は、異性化反応は不均化反応よりも優勢で、その活性化エネルギーはイオン交換率および水の吸着量によって変化しないが、不均化の活性化エネルギーはこれらにより大きく変化することを見いだしている。

C. 不均化

以上に示したようにジフルアルカルベンゼンの不均化と異性化との関係は、反応条件によりまたセオライトの交換カチオンの種類によっても影響される。そして従来の固体触媒では活性が非常に低かった不均化反応に、セオライトが高い活性を示すことは、セオライト触媒の特長の 1 つであるといえる。

トルエンなどのモノフルアルカルベンゼンの不均化反応も、セオライト触媒を用いて研究されている。松本ら<sup>102)</sup> が X 型セオライトを触媒に用いてトルエンの不均化反応を行なった結果では、転化率を 50% 近く上げるためには、550°C の高い温度を必要とするので、脱フルアルカル反応が併起し、生成したベンゼン/セレン比は 4~7.5 に達する。Isakov ら<sup>103)</sup> は Y 型セオライトを触媒に用い、トルエン、エタールベンゼン、クメンの反応を行なっている。脱カチオン Y、SmY 触媒が高い活性を示し、またフルアルカル芳香族の置換アルキル基が大きいほど反応性は高い。しかしクメンでは脱フルアルカルが主反応となるため、ベンゼンの収率が急増する。一方、トルエンでは置換が比較的小さく、転化率 31.4

Disproportionation of toluene by Various cation-exchanged zeolites

表 4.15 各種セオライト触媒によるトルエンの不均化

セオライト	イオン交換容量 (meq/g)	反応温度 (°C)	転化率 (%)			生成物組成 (mol %)		
			B	X	U	B	T	X
HZ	—	93	43	42	5	24	49	24
NH <sub>4</sub> Z	—	95	42	37	6	22	35	20
BaZ	0.31	72	70	8	9	0	5	0
BaZ	0.31	72	68	20	21	1	11	11
NH <sub>4</sub> Z	0.65	64	70	11	0	—	—	—
NH <sub>4</sub> Z	0.65	64	50	11	0	—	—	—
CaZ	0.99	65	70	0	0	—	—	—
CaZ	0.97	73	70	0	0	—	—	—
CaZ	1.17	79	70	15	4	0	2	55
NH <sub>4</sub> Z	—	66	70	57	36	4	81	55
NH <sub>4</sub> Z	—	93	70	52	39	4	27	54
CaZ	1.12	43	70	11	11	0	—	—
BaZ	0.31	55	70	5	1	0	1	93
CaZ	1.12	74	30	73	13	11	9	82
NH <sub>4</sub> Z	81	50	35	26	31	2	14	69
フルミナ	—	50	1	0.3	0.4	0	—	—

1. 反応条件: 温度 400°C, LHSV=0.5, 圧力 400psig

2. 反応時間: 24 時間

3. 原料: トルエン

4. 分析: 気相クロマトグラフィー

5. 触媒: 各種セオライト

Temp. 400°C

% の場合には生成するベンゼンとセレンの割合はほぼ 1 対 1 となる。  
トルエンの不均化反応に関しては、Benesi<sup>104)</sup> がこれをセオライトとして各種セオライト触媒の活性比較を行ない、H-セオライト<sup>105)</sup> が Y 型セオライトの 2 倍の活性を示すことを見いだしている。筆者ら<sup>106)</sup> が行った、セオライト触媒上での常圧流通系におけるトルエンの不均化反応の結果を表 4.15 に示す。H-セオライトが最大の活性を示し、容易にトルエンの転化率を 50% 以上にすることが可能であり、しかも生成セレンの不均化や脱フルアルカルなどの副反応が少なく、生成ベンゼンとセレンの割合はほぼ等しい。プロリン以外のカチオン交換セオライト<sup>107)</sup> では 2 個のカチオンでは Be のみに活性があり、Y 型セオライトでは比較的高い活性を示す 3 個の Ce でも非常に低い活性を示す。この理由は、セオライトの細孔が触媒の構造をもち、しかもこの主空どう内部に交換カチオンがもたらす位置にある。このためセオライト

## 4. ゼオライトの作用

る。そこでプレンスラッド触点を有する触媒によりこのオンフィン重合反応は促進されるが、炭素鎖が長くなると同じカルボニウムイオン機構によるクラッキングを受けるため、一般に高重合台物は得られない。一方遷移金属系触媒を用いた配位重合反応は、より選択的に低重合台物および高重合台物を生成することが期待される。

## B. カチオン重合

Norton<sup>(11)</sup> は、 $\text{CaX}$ 、 $\text{NaX}$  さらには  $\text{CaA}$  を触媒に用いて低級オレフィンの重合を研究し、オレフィンの反応性は  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{CH}_3 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$  の順であり、触媒の活性は  $\text{CaX} > \text{NaX}$  であると報告している。しかし触媒の活性がきわめて低い  $\text{NaX}$  がかなりのプロピレン重合活性を示すこと、またこれらの重合反応によりイソオレフィン類が生成するが、細孔の有効径が  $5\text{\AA}$  のため、これらの側鎖炭化水素を細孔内に収容できない  $\text{CaA}$  にも触媒活性が認められることなどから、並の用いたベレット以外のゼオライト触媒では、成形用の粘結剤の反応への影響などが現われているおそれがある。

固体触媒に基づくオレフィンの低重合反応では、強い固体触媒性をもつ  $\text{HY}$ 、脱カチオン  $\text{Y}$ 、 $\text{REX}$  および  $\text{REY}$  などのゼオライトが高い触媒活性を示し、室から  $100^\circ\text{C}$  程度の温度で十分に反応を進行させることができる。斯くは  $\text{Bene}$  は、各遷移金属系交換ゼオライト触媒のプロピレン重合活性と、その  $\text{Bene}$  si 法による酸性度 ( $\text{pK}_a + 1.5$  以上) との間に表 129 に示すような平行関係

表 129 ゼオライト触媒の酸性度とプロピレン重合活性 (反応温度  $700^\circ\text{C}$ )

触媒	酸性度 ( $\text{pK}_a + 1.5$ )	重合活性 ( $\text{g/g} \cdot \text{h}$ )
$\text{NaX}$	0	0
$\text{HY}$	0.23	25
$\text{NiX}$	0	0
$\text{CaX}$	0.04	0
$\text{SiX}$	0	0
$\text{B-X}$	0	0
$\text{ZnX}$	0.27	3.3
$\text{CdX}$	0	0
$\text{LaX(1)}$	0.27	23
$\text{LaX(2)}$	0.39	30
$\text{CeX}$	0.25	33
$\text{HY}$	0.56	35

を認めている。最近、Barnett<sup>(12)</sup> は  $\text{H}$ -セルゲナイト触媒上で  $\alpha$ -ブチルビニルエーテルのカチオン重合を行ない、おもに十員環が生ずることを認めている。しかし生成物が細孔内から脱離しにくいいため、反応速度は原料のポリマー中の塩酸が促進となり、重合速度はおおそくなる。また Baisson<sup>(13)</sup> は  $\text{NaX}$  上のプロピレンのカチオン重合が  $50^\circ\text{C}$  で進行し、この反応の活性化反応にはゼオライト上の水が関与していると報告している。ただしエチレンの反応による重合は、中間体のエチルカルボニウムイオンが不安定なために、比較的高い反応速度が必要であり、この条件下ではクラッキングが併発するので、生成物は流注物から  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$  まで幅の広い分布を示す。

## C. 配位重合

オレフィンの重合は、このよりなカルボニウムイオン重合のほかに、遷移金属化合物を触媒とする配位重合がある。ゼオライトは金属カチオンを比較的安全に担持できるとも、触媒としての大きな特徴である。この特長を利用して遷移金属カチオンを担持し、これによるオレフィンの配位重合が試みられた。Ni あるいは Co 交換ゼオライトによるエチレンおよびプロピレンの低重合反応が Jones<sup>(14)</sup> により行なわれたが、反応温度を  $200^\circ\text{C}$  以上で行なったために、これらオレフィンの二量体のほかに  $\text{C}_3$  などのクラッキング生成物が認められた (表 130)。さらに Rieker<sup>(15)</sup> は、NiY 触媒を用いたエチレンの重合められた (表 130)。さらに Rieker<sup>(15)</sup> は、NiY 触媒を用いたエチレンの重合められた (表 130)。さらに Rieker<sup>(15)</sup> は、NiY 触媒を用いたエチレンの重合められた (表 130)。さらに Rieker<sup>(15)</sup> は、NiY 触媒を用いたエチレンの重合められた (表 130)。

## D. 重合速度は非常に低いことを認めている

## E. 重合速度は非常に低いことを認めている

## F. 重合速度は非常に低いことを認めている

## G. 重合速度は非常に低いことを認めている

## H. 重合速度は非常に低いことを認めている

## I. 重合速度は非常に低いことを認めている

## J. 重合速度は非常に低いことを認めている

## K. 重合速度は非常に低いことを認めている

## L. 重合速度は非常に低いことを認めている

## M. 重合速度は非常に低いことを認めている

## N. 重合速度は非常に低いことを認めている

## O. 重合速度は非常に低いことを認めている

## P. 重合速度は非常に低いことを認めている

## Q. 重合速度は非常に低いことを認めている

## R. 重合速度は非常に低いことを認めている

## S. 重合速度は非常に低いことを認めている

## T. 重合速度は非常に低いことを認めている

## U. 重合速度は非常に低いことを認めている

## V. 重合速度は非常に低いことを認めている

## W. 重合速度は非常に低いことを認めている

## X. 重合速度は非常に低いことを認めている

## Y. 重合速度は非常に低いことを認めている

## Z. 重合速度は非常に低いことを認めている



トルペンゼンの異性体中、熱力学的には最も安定だが、一方最も分子形の大い1,3,5-異性体の占める割合が非常に少ないことを見いだしている(表4-27)。そして同じ反応条件下では、より有効細孔径の大きいシリカフルミナ、HYにおいて、1,3,5-異性体の割合ははるかに大きい。また異性化反応は不均化反応よりも容易に進行することから、メルデナイト空どうりの大きさは1分子反応である異性化には十分だが、2分子反応である不均化、特に1,3,5-異性体を生じする中間体(1,1-ジフェニルノタン)の生成には役を担っている。

#### D トランスアルキル化

異なるアルキルベンゼン間で側鎖アルキル基の移動が生ずるトランスアルキル化反応は、不均化との類似性が期待され、同様に H-メルデナイトにより容易に進行するが、HY 触媒もまた、この反応に比較的高い活性を示す。

筆者ら<sup>100)</sup>は、ユタルトルエンとトルエンとのトランスアルキル化反応を

H-メルデナイト触媒により行なうと、ジエチルベンゼンの不均化の場合と同

Table 4-28 Composition of alkylbenzenes produced by  
トルエンとm-エチルトルエンとのトランスアルキル化反応で生成した、トリ  
アルキルベンゼンの組成

触媒	H7				HY				p-toluene and m-ethyltoluene
	300	200	100	60	300	200	100	60	
反応温度(°C)	180								
原料 (mol%)									
トルエン	2.6	0.9	0.4	0.4	2.7	1.6	1.6	1.6	7.6 (3.5°C)
メチルトルエン	2.8	2.0	0.8	1.0	2.5	2.5	2.5	2.5	
トルエン (mol%)									
トルエン	37.8	14.5	6.5	3.8	3.7	3.6	3.6	3.6	3.2
1,3-ジメチルトルエン	14.4	15.0	20.1	15.1	15.1	15.6	15.6	15.6	35.7
1,4-ジメチルトルエン	21.1	21.9	21.8	16.5	16.5	14.6	16.4	16.4	73.9
1,3,5-ジメチルトルエン	26.7	45.3	51.6	79.6	79.6	79.0	79.0	79.0	16.4
1,2,4-ジメチルトルエン									20.9
1,3,5-ジメチルトルエン									1.9
トルエン	52.7	19.7	10.1	5.1	5.1	52.0	45.6	45.6	
1-メチル-3,5-ジエチル	8.7	15.9	16.2	7.4	9.6	9.6	9.8	9.8	
1-メチル-3,4-ジエチル	19.2	30.1	26.6	19.6	19.6	19.5	20.3	20.3	
1-メチル-2,4-ジエチル	19.9	34.3	47.1	17.9	17.9	16.9	21.2	21.2	
1-メチル-2,3-ジエチル							0.8	0.8	
1-メチル-2,6-ジエチル							1.1	1.1	

190 reaction temp. (°C)

様に、低い転化率では、生成トリアルキルベンゼンの異性体分布において、大きな細孔を有する HY 触媒の場合に比較して、1,3,5-異性体の占める割合が非常に小さいことを見いだした(表4-28)。この反応において、HY 触媒では1,3,5-異性体がおもな初期生成物であるのに対して、H-メルデナイト触媒では、熱力学的には不利だが分子形の小きな1,2,4-異性体が初期生成物となることが認められた。同様にトリメチルベンゼンとトルエンとのトランスアルキル化反応において、筆者ら<sup>101)</sup>は H-メルデナイトが高い触媒活性を示し、しかも反応物間の不均化反応よりもトランスアルキル化が優先的に進行するが、トリメチルベンゼン各異性体の反応性は1,2,4>1,3,5の順となり、分子形の最も大きい1,3,5-トリメチルベンゼンの反応性が特に低いことを見いだした。

ゼオライト触媒は以上のように、アルキル芳香族の異性化、不均化およびトランスアルキル化反応に高い活性を示し、特にメルデナイトはこれらの反応を効果的に促進する。しかしながら、メルデナイトの細孔構造が母の炭状のため細孔の両末端がコークスによりふさがれると内部の活性サイトが触媒として使用されないうちに失活してしまふ。しかもその細孔の有効径がベンゼン環と同程度の大きさしかないため、コークスによる閉塞はより容易に起こると思われ。このため触媒としての寿命はメルデナイトにおいては特に短く、この欠点を蒸留法などで改良解決することが、工業触媒としての利用における重要な点である。最近、トルエンの不均化反応(6.4参照)に、H-メルデナイトを主体とした触媒<sup>102)</sup>が工業的に用いられている。さらに H-メルデナイトを一部還流釜内でさらにイオン交換した触媒<sup>103)</sup>が、ジノナルナフタレンの異性化に有効で、ジノナルナフタレン異性体混合物から工業的に有意な2,6-および2,7-異性体製造のプロセス(6.6参照)に用いられている。

#### 4.5.9 オレフィンの重合

##### A. 概 説

ゼオライト触媒によるエチレン、プロピレンなどの低型オレフィンの重合反応の研究は、比較的早くから行なわれていた。一般にオレフィンはプロリンと反応して容易にカルボニウムイオンを生成し、以下連続的に重合反応が進行す